

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-21739

⑬ Int. Cl. 3

C 22 C 32/00  
B 22 F 1/02  
3/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

F 7047-4K  
D 8015-4K  
D 8015-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全17頁)

## ⑮ 発明の名称 複合材料及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-150990

⑰ 出 願 平2(1990)6月8日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)6月9日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-147902

⑯ 平1(1989)7月7日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-175901

⑯ 平1(1989)7月19日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-186488

⑮ 発明者	釘宮 公一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	菅谷 康博	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	井上 修	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	廣田 健	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	里見 三男	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑯ 代理人	弁理士 粟野 重孝	外1名	

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

複合材料及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 無機質で粒子状の第1の物質と、前記第1の物質とは構成元素もしくは構成イオンの数、種類あるいは価数又は結晶構造の内の何れかが異なる無機質の前記第1の物質以外の物質との少なくとも2種の物質から構成された微小粒径複合体であって、前記第1の物質以外の物質が前記第1の物質とは別の相でかつ連続相を形成し、前記微小粒径複合体の気孔率が5%以下であることを特徴とする複合材料。

(2) 第1の物質以外の物質の平均厚さが、5nm以上50nm以下であることを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

(3) 無機質で粒子状の第1の物質の表面を、前記第1の物質とは構成元素もしくは構成イオンの数、種類あるいは価数又は結晶構造の内の何れかが異なる無機質の前記第1の物質以外の物質の

中の少なくとも1種ではば覆う被覆工程と、前記被覆工程の後、前記第1の物質と前記第1の物質以外の物質の少なくとも2種以上の物質を含む微小粒径複合体を、気孔率5%以下の成形体を得る成形工程を行うことを特徴とする複合材料の製造方法。

(4) 第1の物質以外の物質が、塑性を示す材料を含有することを特徴とする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

(5) 第1の物質以外の物質が、焼結助剤を含有することを特徴とする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

(6) 焼結助剤が、ほう素、鉛、バナジウム、ビスマス及びそれらの化合物の内から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とした、請求項5記載の複合材料の製造方法。

(7) 被覆工程が、第1の物質を活性ガス中で処理することを特徴とする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

(8) 活性ガスが、窒素を含有することを特徴

とする、請求項7記載の複合材料の製造方法。

(9) 活性ガスが、酸素を含有することを持つとする、請求項7記載の複合材料の製造方法。

(10) 被覆工程が、第1の物質をスパッター処理する工程であることを持つとする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

(11) 被覆工程が、第1の物質の表面にメカニカルアロイングにより、前記第1の物質以外の物質を付着処理する工程であることを持つとする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

(12) 成形体工程の後、前記成形体を高温高圧下で熱処理し、気孔率を3%以下に高密度化する工程を行うことを特徴とする、請求項3記載の複合材料の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、複合材料及びその製造方法に関し、特に構成材料の内の少なくとも1つの厚みが非常に薄い連続した相で形成された所謂ナノコンポジット材料であり、電子材料や構造材料等の産業分

接着層（連続相）が樹脂であるため剛性が不足すると言う課題があった。

一方第7図に示したような金属粒子101とセラミックス層102とで構成された従来の複合体では、連続層（即ちセラミックス層102）の量が圧倒的に多く、連続層によって隔離された粒子間の距離が大きいため、強度が低いという課題があると同時に、3個以上の粒子が合う三角点103では気孔などの量が非常に多くなり、例えば三角点103から腐食が始まり、複合体の耐食性を低下させたり、キレフが生じる起点となったりするため、機械的強度、加工精度、耐久性もしくは耐環境特性の低下につながると言った問題を起こしている。

上述では金属を充填剤としセラミックスを接着材とした場合であったが、どちらを充填材としても、従来の技術では連続相の量が圧倒的に多い点と、三角点103が複合体の劣化の原因となる点の課題があった。

従来の複合体では連続相によって隔離された粒

野に広く応用出来る材料に関する。

#### 従来の技術

従来より材質が相異なる2種以上の粒子を混合又は粒子と接着材とを混合して接着させ複合体を形成する技術が知られており、連続相中に異質の粒子の含まれた複合体が知られている。即ち例えばセラミックスもしくは金属と樹脂、又はセラミックスと金属との複合体は、耐熱性、熱伝導性、燃焼性、強度あるいは比重等を改良する手法として提案されたものである。

これらの複合体に於て、前者は剛性の低い複合体であり、後者は高剛性複合体が報告されている。

即ち第7図に示したように、金属粒子101とセラミックス層102とを、均一に混合しただけの複合体である。

#### 発明が解決しようとする課題

しかし樹脂とセラミックスとを用いた複合体で最も一般的な樹脂を接着材として用いセラミックスもしくは金属粒子を充填材として用いた複合体の場合では、複合体としての特性は改善されるが、

子間の距離が大きく、複合体の種々の特性の改善の為には、複合体中に占める連続相の量を減少し、この様な課題を解決しようとしている。しかし従来の技術だけを用いた複合体では、連続相の量はたかだか1/2程度にしか減少できなかった。

従って従来の複合体では連続相と充填材との比を下げるよりも、より連続相中に充填材を均一に分散させて、均一複合体化を計っていたため、複合体の特性は構成材料同士の欠点を互いに補う程度でしか引き出されていなく、互いの長所を積極的に引き出せてはいなかった。即ち従来の複合体は、例えば圧縮に強いが引っ張りには弱いセラミックス（コンクリート）の性質を是正するため、逆の性質を有する鉄（鉄筋）を混入した鉄筋コンクリートのようなものでしかなく、複合体化により新たな特別な機能を発現させるまでには至っていなかった。

本発明は、かかる従来の課題に対してなされたもので、加工性、機械的強度、耐久性及び耐環境性に優れた新規な複合材料とその製造方法とを提

供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、無機質で粒子状の第1の物質と、この第1の物質とは構成元素もしくは構成イオンの何れかが異なる第1の物質以外の無機質の物質との少なくとも2種の物質から構成された微小粒径複合体であって、この第1の物質以外の物質が第1の物質とは別の相でかつ連続相を形成し、微小粒径複合体の気孔率が5%以下にした複合材料とその製造方法によって、従来の課題を解決した。

#### 作用

本発明の複合材料は、気孔率が低いため緻密な複合体を形成し、素材が無機質が主体であることから耐熱性は非常に高い。

気孔が少ないため、上述の三角点の量が大幅に減少する。

又、気孔率を5%以下にする事により、複合体の気孔が全て閉気孔（即ち複合材料内部の気孔全てが、複合材料の表面と直結していない）となり、

また本発明の複合材料に供される構成材料は、第1の物質1も第1の物質以外の物質2も共に無機質であるが、この複合材料の用途分野によって具体的な構成材料は変わる。

但し本発明で言う第1の物質以外の物質とは、第1の物質の構成元素もしくは構成イオンの何れかの何れかが異なるればよい。これらの何れかが異なることによって、第1の物質とは物性が異なるものであればよい。具体的には第1の物質が金属である場合には、金属酸化物や金属窒化物が構成元素、構成元素数、構成元素の何れかが結晶構造等が異なる例である。また構成材料が金属とセラミックスである場合も、これらが異なる。

例えば発明の複合材料を例えば磁気ヘッド、磁石もしくは永久磁石等の磁性材料に適応する場合の構成材料としては、例えばコバルト、ニッケルもしくは鉄等の磁性金属やこれら金属を含有する合金を含むことが必要である。

また複合材料を磁性材料に適応し、第1の物質

機械的強度、耐摩耗特性（耐食性）及び加工性等が向上する。

また平均的に混合分散されている従来の複合体の場合では、構成材料の特性が得られるが、本発明の複合材料は、第1の物質以外の物質の構成材料混合比を第1の物質に比べて極端に少なくすることにより、複合材料自体に例えば39.9%金属でありながら同時に電気的絶縁体である複合材料や、絶縁特性を示しながら良熱伝導体であると言ったような新たな機能を付加できる。

#### 実施例

第1図に本発明の複合材料の基本的形態の断面概念図を示す。粒子状の第1の物質1が、第1の物質1とは別の相でしかも連続相を形成した第1の物質以外の物質2で覆われた形状を有する。

本発明の複合材料は、複合材料の気孔率を5%以下にしたものであるため、粒子状の第1の物質1が3個以上集まる領域の三角点3の複合材料全体に占める割合も、三角点3自体の気孔率も極めて少ない。

1が磁性金属材料で形成されている場合には、第1の物質以外の物質2に軟磁性材料特に、フェライト、Mn-ZnフェライトやNi-Znフェライト等のフェライト系を用いた複合材料とすることにより、高い透磁率を得ることが出来る。

また本発明の複合材料を熱伝導性材料として用いる場合には、例えば銀、アルミニウムもしくは銅のような熱伝導性の高い金属や合金が必要である。

更に本発明の複合材料を構造材料として用いる場合の構成材料には、剛性の高いセラミックス、金属もしくは合金等が一般的であるが、逆に例えばカーボン、グラファイト、MoS<sub>2</sub>、BN等の固体潤滑剤のような剛性の低い材質も応用分野によっては用いられる。

本発明の複合材料は、上述のように広い応用分野に適応できるが、特に電気抵抗と他の特性値とで新たな効果を発揮する分野の応用が好ましい。

従って第1の物質1もしくは第1の物質以外の物質2の何れかに、誘電特性か絶縁特性を有する

材料を用いると良い。

このような材料としては、例えば  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  等の金属酸化物、例えば  $AlN$ ,  $Fe_3N$ ,  $Al_xMg_{1-x}$ ,  $BN$  等の金属窒化物等の金属化合物やセラミックス等が挙げられる。

本発明の複合材料は、基本構成として粒子状の第1の物質1をほぼ取り囲む第1の物質以外の物質2があれば良く、第1の物質1もしくは第1の物質以外の物質2の種類は1種類である必要はない。特に第1の物質以外の物質2が2種類以上の場合には、例えば  $Al_2O_3$  のような塑性が劣る物質と、アバタイト、 $ZrO_2$ ,  $BiO_2$ ,  $MgO$  もしくは  $UO_2$  のような超塑性を有する物質とを組み合わせることにより、複合体形成時に加わる塑性変形時に超塑性物質がその塑性変形量に追随する作用を有する等、それらの物質の機能により好ましい複合材料ができる好ましい。なお上述した場合だけでなく、例えば金属酸化物と金属窒化物との混合体もしくは金属化合物とセラミックスとの混合体であっても良いことは勿論である。

くなる。例えば上述した磁性材料の場合では、5μm未溝の厚みになると、第1の物質以外の物質2の電気絶縁性が損なわれ、通常の磁性材料とほぼ特性が変わらなくなる。また連続相の厚みが厚いと、第1の物質1の特性が損なわれる傾向がある。例えば上述した磁性材料の場合では、50μmを越えると第1の物質1の磁性が損なわれ磁気特性が弱まる。

また第1の物質1の粒子の粒径は、通常0.1~100μm程度の大きさであれば、ナノコンポジット材料に適応できる。

なお本発明の複合材料は、第1図に示したような構成だけでなく例えば第2図もしくは第3図に示したような構成であってもよい。

即ち第2図は本発明の複合材料の構成材料を、2段階に分けて作成した複合材料である。つまり第1の物質1-1と第1の物質以外の物質1-2とから構成された所謂本発明の複合材料の一方の面上に、第1の物質1-1だけを更に複層した構成である。例えば第1の物質1-1に酸化アルミニウムの

本発明の複合材料は、第1の物質1の粒径と第1の物質以外の物質2が形成する連続相の厚みとを調整することによって、新たな機能を複合材料に付与することができる。特に第1の物質以外の物質2が形成する連続相の厚みが、重要な場合が多い。

第1の物質以外の物質2の連続相の厚みがナノメーターオーダーの場合には、特にこのような複合材料はナノコンポジット材料と呼ばれ、その特異な物性に注目されている。本発明の複合材料もこのナノコンポジット材料も当然含まれる。

例えば本発明の複合材料を磁性材料として用いる場合には、この第1の物質1に磁性粉を用い第1の物質以外に物質2に誘電性もしくは絶縁性材料を適応して形成された連続相の厚みを5~50μmにすると、高周波数特性に優れた磁気ヘッド等に応用できるため好ましい。

このように連続相の厚みが薄いほど本発明の複合材料に特異な特性が発現させるが、薄すぎる場合には第1の物質以外の物質2の特性が出現しな

ような研磨材を用い、第1の物質以外の物質1-2に金属アルミニウムもしくは金属銅のような導電性金属を適応すると、第1の物質で形成された面1-0は研磨材として機能し、又第1の物質及び第1の物質以外の物質で形成される面1-0-0は、導電性を示す。この複合材料は、第1の物質以外の物質1-2が作る連続相及び三角点1-3の気孔率が低いため、第1の物質と第1の物質以外の物質で形成される面1-0-0側の強度は高い。このことを利用し例えば研磨センサとして応用できる。

また第3図に示したように、偏平な第1の物質2-1の偏平面を揃えて構成すると、複合材料に特異な異方性を作ることが出来好ましい。例えば偏平な第1の物質2-1に磁性材料を適応し、第1の物質以外の物質2-2に誘電性もしくは絶縁性材料を適応すると、高周波特性と磁気特性とに非常に優れた磁気ヘッドが形成される。また三角点2-3及び第1の物質以外の物質2-2で形成される連続相の気孔率が低く力学的強度に優れているため、個のような優れた特性を示しながら加工性もよい

と言った特性も示す。

これら複合材料の製造方法の工程としては、粒子状の第1の物質の周りを第1の物質以外の物質でほぼ覆う被覆工程と、第1の物質と第1の物質以外の物質とを気孔率5%以下の成形体を作成する成形工程との2つに主に大別される。

被覆工程の手法としては、酸素を含有する雰囲気中で熱処理を行う酸化処理、もしくは空素を含有する雰囲気中で熱処理を行う空化処理、更に例えば水素等の還元性雰囲気中で熱処理を行う還元処理等のガスを第1の物質に作用させる方法、第1の物質以外の物質をターゲットとして用い第1の物質をスパッター処理する方法もしくは例えば振動ミルもしくはボールミル等の手段を用い第1の物質と第1の物質以外の物質とをメカニカルに付着させるメカニカルアロイング等が挙げられる。

この被覆工程は、第1の物質の周りを第1の物質以外の物質でほぼ覆う工程であることから、本発明の複合材料の連続相の構成と厚みとをほぼ決定する重要な工程である。

形成されればよい。あるいは第1の物質以外の物質に塑性変形量が異なる複数種の物質を用いることに依っても、塑性変形量の大きい物質が小さい物質の切れ目に入り込み、第1の物質を覆わせればよい。この塑性変形量の大きい物質としては、例えば前述した超塑性材料がある。

更にこの成形工程において、一軸プレスすることにより第1の物質の形状を扁平化すると、特に異方性を有する複合材料ができ、この異方性を積極的に応用でき好ましい。

なおこの成形工程時に、第1の物質以外の物質に焼結助剤を添加すると、複合材料の焼結をより促進する役目を果たし、B2O3等のホウ素系化合物、PbO等の鉛系化合物、Y2O3等のバナジウム系化合物もしくはBi2O3等のビスマス系化合物等が挙げられ、必要に応じて適宜添加される。

更に本発明の複合材料の成形体を高温高圧下で熱処理を行い、気孔率を3%以下にする高密度化工程を加えると、複合材料の機械的強度、磁気特性、熱伝導性、耐久性、耐環境性もしくは加工性

次に成形工程の手法としては、高温高圧下で焼結する通常の手法によって行うことができる。しかしこの成形工程は、複合材料の気孔率を5%以下にし、本発明の複合材料の構成、機械的強度並びに耐環境性等を決定する。この気孔率を5%以下にするためには、高温高圧下で処理し高密度化する手法がとられ、通常第1の物質以外の物質の溶融温度あるいはそれ以上に加熱し、静水圧により等方的な加圧あるいは一軸方向にプレス加圧して得られる。具体的には500°C以上に加熱し、300kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力印加で達成される。

但し第1の物質に比べ第1の物質以外の物質の塑性変形量が小さい場合には、この成形工程時の熱処理に第1の物質以外の物質が追隨できないため破壊し、結果的に第1の物質同士が結合することにより、複合材料自体の特性を損なってしまう。このような欠点を解消するため、第1の物質以外の物質が第1の物質の化合物である場合には、第1の物質の化合物を作成する条件の元で成形工程を行うことにより、第1の物質以外の物質を追加

等の複合体の特性が更に良好となり、場合によってはこれら特性に異方性が現れるため好ましい。この高密度化工程と成形工程との違いは気孔率の値であり、要は高温高圧下で処理することには変わりはない。但し気孔率の値が異なると言うことは、高密度化工程の方が一般により高圧下で行う。

なお前述した偏平化をこの高密度化工程で行ってもよい。

以下、実施例をあげて説明する。

#### 実施例1

第1の物質として平均粒径30μmのFe-Al(Al含有量5%)合金の粉体を、800°Cにて1時間空気中で加熱酸化することによって、第1の物質以外の物質として酸化アルミニウムの薄膜を、粉体表面に均一に形成した。酸化アルミニウムは誘電体であり、上記被覆粉体は完全な絶縁体であった。

この被覆粉体に、接着剤として低融点性ワックスを0.05重量%混ぜて成形し、この接着剤を加熱し除去した後、空気中にて圧力50kg/cm<sup>2</sup>、1350°Cの条件で1時間焼成した。得られた焼結体は約

4.2%の気孔率を有しており、充分緻密であった。

この試料を切断して研磨したところ、表面は鏡面となり、第1の物質であるFe-Al合金の特徴を反映した金属光沢を有していた。

また複合材料中の三角点が占める面積率は、約3%であり、またその大きさは約1.2~2μmで第1の物質の粒径の約1/15以下であった。このように三角点の割合が小さいのは、第1の物質が圧縮され塑性変形したためである。

一方研磨面の電気抵抗を測定したところ、約15MΩであった。第1の物質として用いたFe-Al合金のみではせいぜい数MΩ程度であり、導電性を示す。これに対して本発明の複合材料は、一見第1の物質そのものに見えるが、電気抵抗はきわめて高いという相反した特性を有する。

また本発明の複合材料の硬度を測定したところ、第1の物質の約30%増であり、大幅な改善が認められた。

従って本発明の複合材料は、Fe-Al合金と同じ外観でありながら、抵抗値及び硬度が高く、高耐熱

ある。

### 実施例2

次に平均粒径15μmの純鉄粉体を第1の物質として用い、この純鉄粉体にアルミニウムをスパッターして約0.05μm(約50nm)の薄いコーティング層を先ず形成した。

このアルミニウム薄膜を有した純鉄粉体を、実施例1で述べた活性なガスを用いるプロセスによって得た複合材料は、やはり上記と同じ高い抵抗を示すなど所望の特性を得た。

### 実施例3

Fe-Al-Siよりなる平均粒径3μmの合金粉体を第1の物質とし、これに0.1%のポリビニールアルコール液を加え、5000kg/cm<sup>2</sup>の高圧で成形した。この成形体を1時間空気中800℃で加熱して、第1の物質以外の物質として主に酸化アルミニウムよりなる薄い酸化膜を形成させた後、ホットプレス装置にいれ、空気中で800℃に加熱し200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で3時間加圧焼成した。

得られた複合材料は、5%以下の気孔率を有し

性という特性があった。

上記の複合材料を耐熱性の容器に充填し、酸素を常圧で封入して、800℃に加熱し2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力を2時間かけたところ、気孔率は更に低下し0.1%以下の高密度焼結複合材料を得た。

高密度焼結複合材料の電気抵抗値は20MΩ以上でありテスターでは測定限界を越えていた。また硬度は約125%に改善され、三角点の面積率は0.1%以下であった。

なおこの高密度化工程を窒素中及び空気中でも行ったが、第1の物質が窒化又は酸化されたこと以外は何れの場合にも同様の特性を示した。

一方複合材料をアルゴン雰囲気中で再び耐熱性の容器に封入し、上述した高密度化工程と同じ条件でホットプレスしたところ、気孔率は1.5%以下の高密度焼結複合材料を得た。ところが電気抵抗値は1Ω以下であり、粒界の誘電体膜が破壊されていることが電子顕微鏡で観察された。

このように本発明の高密度化工程は、酸素もしくは窒素等の活性ガスを含む雰囲気で行う必要が

ていたが、金属光沢の鏡面に研磨され、抵抗値は20MΩ以上を示した。

なおホットプレス時の重量増加は、別のモデル実験の結果より0.1%であり、従って99.9%金属であることが示されているが、高抵抗値を示した。

即ち、焼結の過程に於いても第1の物質以外の物質相の形成が為されることが判明した。この場合には、第1の物質の構成要素のアルミニウムが、空気という活性ガスによって、電気絶縁性の高い誘電体膜である酸化アルミニウムを形成し、これが第1の物質以外の物質の機能をしている。

また本実施例の複合材料のビッカース硬度は、従来材の500~550に対して700以上の非常に高い値を示した。

更に三角点に相応する面積率は、2.5%以下と非常に小さいものであり、その平均粒径は第1の物質の平均粒径の1/20と小さなものであった。

なおホットプレス圧力を100kg/cm<sup>2</sup>に増圧した結果、3%以下の気孔率を得、抵抗値20MΩ以上、ビッカース硬度720を得た。800kg/cm<sup>2</sup>の圧力では

さらに高い750以上の硬度を得た。

#### 実施例4

平均粒径15μmのアルミニウム金属粉体を第1の物質とし、これを300℃に加熱し5%の酸素雰囲気中で2時間酸化処理を行い第1の物質以外の物質の皮膜を形成した。

この被覆工程の後、500℃に加熱し500kg/cm<sup>2</sup>の圧力下0.5%酸素雰囲気中でホットプレス焼結を行なった。

得られた複合材料は、アルミの約2倍の硬度を持ち、抵抗値は20MΩ以上を示した。

尚、本実施例の複合材料の場合には窒素中にてホットプレスした所、抵抗は約15MΩであった。

また硬度が高い為に加工抵抗性が増しているが、従来のアルミの様に加工される。

なお、この複合材料の成形工程時のホットプレスを一軸性にすることにより、球状に近い第1の物質の形状が2:1以上の偏平状に変形した。

圧力と一軸性を調整することに依って、さらに偏平度を変化させることもでき、10:1程度まで

の酸化膜を種々の厚みで形成させた。

膜の厚さと組成は、熱処理時の重量増加、オーラジエ分光分析及びArスパッターによるデブスプロファイルにより評価した。

これらの粉末を成形し、金属アルミニウムバイブ中に真空封入し、加熱温度600℃、1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間、Arガスによる等方加圧を行い、複合材料を作製した。

得られた複合材料より、2×1×12mmの柱状試料を切り出し、その密度、電気抵抗（テスターによる）、熱伝導率を測定した。結果を第1表に示した。

比較のため、金属AlおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体についても同様の測定を行った。

（以下余白）

実現できる。

この様な材料は、硬度異方性や耐摩耗異方性を有しており、有用な応用が考えられる。

#### 実施例5

アルミニウム粉体を第1の物質とし、この第1の物質と第1の物質以外の物質としてのTiB微粉とをボールミルによって80時間混合し、第1の物質の表面修飾を行なった。

表面修飾された第1の物質を550℃に加熱して窒素中にて窒化処理し、表面のTiBを窒化物に変性した後に、400℃に加熱し500kg/cm<sup>2</sup>の圧力印加を行なって、ホットプレス焼成で成形した。

この結果、アルミ材に比較して硬度が約1.5倍、抵抗値が20MΩの複合材料が得られた。

熱伝導率はアルミニウムにはば近い良好な結果を示した。

#### 実施例6

平均粒径約20μmのアルミニウム金属粉末を第1の物質として用い、これを第1表に示す各種温度で加熱処理し、その表面に第1の物質以外の物質

第1表

熱処理 C-br.	膜厚 mm	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	抵抗 MΩ	熱伝導率 W/m·deg
-	2	2.63	<0.1	190
400-air	5	2.67	180	190
450-air	18	2.62	32K	180
500-air	35	2.59	780K	160
600-air	47	2.57	>20M	150
600-50air	68	2.53	>20M	110
620-50air	130	2.45	>20M	80
Al	-	2.70	<0.1	200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3.91	>20M	20

第1表より明らかなように、膜厚が5mm未満の時には、密度、電気抵抗及び熱伝導率は、各々比較例のAlとはば等しい。膜厚が5mm以上の場合には、密度は若干低下するが、熱伝導率にはあまり変化がない。しかし電気抵抗は上昇する。膜厚が5mm以上になると、電気抵抗は非常に高くなるが、熱伝導率は金属Alの1/2程度以下に低下し、密度は2.5以下に低下した。

例えば電子部品用絶縁基板としては、電気抵抗は高い方が良いが、熱伝導率が金属の1/2以下では

従来材料に対して優位性は少ない。更に密度が低い場合には（すなわち95%未満の密度であると）、多くの開気孔が存在すると考えられ、強度低下等、実用上では課題が多い。従って電気抵抗は若干低くても金属並の熱伝導率があれば、磁気ヘッド用スライダー材その他の用途もある。

絶縁体である金属酸化膜の抵抗値は $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上と高いが、5~20nm程度の膜厚を有する被覆粒子から得られた複合材料の全体の抵抗は、上記金属酸化膜の抵抗値から予想される値より小さい。これは、複合材料を電子顕微鏡で観察すると、金属酸化膜は明らかに粒界に存在しているので、絶縁体は金属磁性体粒子の表面をほぼ覆うように存在している。しかし部分的に絶縁体にピンホールがあり、金属粒子同士がごく狭い面積で部分的に接触していると考えられるため、上記のように抵抗値がやや低いと考えられる。

そこで、被覆粉末を酸素ガスとともにAlハイブに封入し、前述と同様にホットプレスを行ったところ、膜厚が5~50nmの試料でも、その電気抵抗

これらの複合材料の焼結密度および、電気抵抗を以下の手法で測定した。

各焼結体の断面を研磨し、光学顕微鏡にて観察及び焼結体の密度を測定した結果、気孔率で1%以下の緻密な材料であった。また各焼結体から $3 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ の棒状試料を切り出し、その両端に $\text{Pt}-\text{Ca}$ の電極を形成し、これらの試料の電気抵抗を測定したところ、電気抵抗は $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{cm}$ を示した。

#### 実施例8

第1の物質として実施例7のSi-Al-Fe合金の球状粉末に、第1の物質以外の物質として超塑性絶縁材料の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を3~10%含む正方晶ジルコニア多結晶（以下Y-TZPと記す）をSi-Al-Fe合金粉体の重量に対して1~5%添加し、トルエンを溶媒としてボールミルにて均一に混合した。

このスラリーを空素ガス気流中にて混合乾燥させ、これに昇華性の有機バインダーである揮脂を5~10%添加し、乳鉢にて更に混合した。

この混合粉を $1000 \text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧下で等方的に

が1.5~10倍大きくなつた。但し、密度は変化しなかつた。このように高密度に成形する時に更に第1の物質以外の物質（この場合はAl, O<sub>3</sub>）が追加形成する効果が認められる。

#### 実施例7

第1の物質としてSiが10~15%、Alが6~10%、Feが84~90%の組成のSi-Al-Fe合金の球状粉末（ $\leq 250$ メッシュ以下、平均粒子径約30μm）に、第1の物質以外の物質として超塑性を示す $\text{B}_{12}\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{UO}_2$ を各々別々にSi-Al-Fe合金粉体の重量に対して1~5%添加混合し、各々別々にトルエンを溶媒としてボールミルにて均一に混合した。

このスラリーを空素ガス気流中にて混合乾燥させ、これに昇華性の有機バインダーである揮脂を5~10%添加し、乳鉢にて更に混合した。

この混合粉を $1000 \text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧下で等方的に加圧成形（直径30mm厚さ30mm）し、この成形体を800°Cの温度の不活性雰囲気中でホットプレスし、複合材料を作製した。プレス圧力は $1000 \sim 2000 \text{kg}/\text{cm}^2$ で、プレス時間は2時間加圧した。

加圧成形（直径30mm厚さ30mmの円盤形状）し、この成形体を800°Cの温度の不活性雰囲気中でホットプレスし、複合材料を得た。プレス圧力は $1000 \sim 2000 \text{kg}/\text{cm}^2$ で、プレス時間は2時間加圧した。

その焼結体の焼結密度および、電気抵抗を実施例7と同様な手法で測定した。

その結果焼結密度は気孔率で1%以下の緻密な材料で、電気抵抗は $10^4 \Omega \text{cm}$ であった。

#### 実施例9

実施例7のSi-Al-Fe合金の球状粉末に、第1の物質以外の物質のY-TZPの代わりに、同じく超塑性絶縁材料のアバタイト（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_3$ ）を同量添加し、後は実施例2と同様にして複合材料を得た。

この複合材料の焼結密度および、電気抵抗を実施例7と同様な手法で測定した。

その結果焼結密度は気孔率で1%以下の緻密な材料で、電気抵抗はやはり $10^4 \Omega \text{cm}$ であった。

このように実施例7では電気抵抗は $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{cm}$ であったが、実施例8及び9では電気抵抗が $10^4 \Omega \text{cm}$ であったのは、第1の物質以外の物質とし

て用いたY-TZPもしくはアバタイトが各々三温から超塑性を示すため、Si-Al-Fe粉末粒子の塑性変形に応じて充分に塑性変形するためである。

この様に超塑性を示すY-TZPやアバタイトを絶縁材料として使用した場合には、気孔率が5%以下の高密度で、高電気抵抗の複合材料が得られる効果が顕著である。

#### 比較例1

実施例7のSi-Al-Fe合金粉体を使用し、超塑性絶縁材料のY-TZPを添加しないで、これに樟腦を5wt%添加し、実施例7と同様に成形体を作製し、同一の条件でホットプレスした。

その焼結体の焼結密度および、電気抵抗を実施例7と同様な手法で測定した。

その結果焼結密度は気孔率で1%以下の稠密な材料であったが、電気抵抗は $10^4 \Omega \text{cm}$ 程度と金属材料と同程度の低抵抗であった。

#### 比較例2

実施例7のSi-Al-Fe合金に対して、高電気抵抗材料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を重量比で1%の割合（体積比で

いぜいであり、それ以上の抵抗は得られなく、まして実施例8もしくは9のY-TZPもしくはアバタイトを添加複合化したときのように、 $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上の電気抵抗を有するものは得られなかった。

本発明によれば、上述した実施例7～9のように金属材料を多く含有するが、電気抵抗の高い複合材料が得られる。

このように金属材料の電気抵抗を高く出来ると、従来の金属材料では出来なかった特性を引き出せる。例えば一般に金属磁性体は、高飽和磁束密度であるが、その電気抵抗が $10^4 \Omega \text{cm}$ 程度と低いため、渦電流損失のため、高周波領域では使用出来なかつたが、本発明のように1wt%程度の超塑性の絶縁材料と複合化することにより、飽和磁束密度を低下させずに、電気抵抗を $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上に大きく出来るので、従来使用出来なかつた高周波領域（例えば1MHz以上）で使用出来る磁芯材料が得られる。

実施例7～9では、Fe-Si-Al合金に超塑性の絶縁材料を添加複合化した例を示したが、Fe-Si-

1wt%）で添加し、更に実施例7と同様にY-TZPを追加し、実施例7と同一な方法で複合焼結体を作製し、その焼結密度、電気抵抗を測定した。

その結果、複合体の気孔率は1%以下と高密度であったが、その電気抵抗はやはり $10^4 \Omega \text{cm}$ 程度と金属材料と同程度の低抵抗であった。

その他Y-TZP以外にもSiO<sub>2</sub>又はCaO等の高電気抵抗材料（絶縁材料）について、Y-TZPと同様にSi-Al-Fe合金に添加して複合焼結体を作製し、その気孔率（焼結密度）、電気抵抗を測定したが、気孔率が5%以上の比較的低密度のものでは、その電気抵抗が高い（ $> 10^3 \Omega \text{cm}$ ）試料が作製できたが、気孔率が5%以下の高密度複合体では、高密度になるほど、絶縁層が破れ易くなるため、電気抵抗が低下し、ほぼ金属なみの $10^4 \Omega \text{cm}$ 程度の抵抗のものからせいぜい $10^3 \Omega \text{cm}$ 程度のものまで作製できたが、抵抗値のばらつきがあり、高抵抗の複合材料が再現性よく得られなかつた。

すなわち実施例7の各超塑性の絶縁材料をただ単に添加複合しただけでは、 $10^4 \Omega \text{cm}$ の抵抗値がせ

Al合金に限らず、他の金属例えば、Fe-Co系合金や、Fe-Si系合金、Fe-Ni系、Fe-Al系合金等、あらゆる金属及び金属系化合物にたいしても、超塑性の絶縁材料を添加複合し、高密度に焼結若しくは固体化したときに、電気抵抗を絶縁体程度にまで高くすることが出来る。又、超塑性を示す物質の添加量も1wt%に限定されるものではない。

更に実施例7～9では、成形体を作成するための結着材として樟腦を用いたが、結着材はこれに限定されるものではなく、例えばポリメタクリル酸メチル等のような高温高圧下で昇華する結着材であれば適応できるし、又、容器に封入すれば結着材を必ずしも必要としないといえる。

#### 実施例10

Siが10wt%、Alが6wt%、Feが84wt%の組成のSi-Al-Fe合金の球状粉末（#250メッシュ、平均粒径約30μm）を、NaCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>及びFeCl<sub>3</sub>を含む70℃の水溶液に没し、pHを7～8に調整して反応させた。このようにして浴液中では粉末の粒子表面に金属イオンを吸着させ、次に空気中で酸化させ

てフェライト化反応を起こさせる。

この二つの工程を交互に繰り返して行い、厚さ5nm～50nmの軟磁性のNi-Znフェライト薄膜を形成させた。

なおこれとは別に、厚さ5nm～50nmのNi-Znフェライト薄膜自体の磁気特性、及び電気特性をガラス基板上に形成した薄膜により評価した。その結果、飽和磁束密度Bs=3000G、透磁率μ=1000、電気抵抗ρ=10<sup>6</sup>～10<sup>7</sup>Ωcmであった。

上記軟磁性のフェライトにより被覆したSi-Al-Fe合金粉体を500kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、成形体を作製後、1000℃に加熱し300kg/cm<sup>2</sup>(N<sub>2</sub>中)の圧力で2時間ホットプレスし、複合材料を作製した。

この複合材料は、磁性材料でありその磁気特性及び電気特性を第4図及び第5図に示す。

第4図は、Ni-Znフェライト薄膜の膜厚と得られた複合材料の透磁率μ(周波数100KHz)の関係を示す。第5図は、Ni-Znフェライト薄膜の複合材料中の体積割合と複合材料の電気抵抗率を示す。

これらの結果を見ると、透磁率は、膜厚(5nm

トプレスをして、複合材料を作製した。

この複合材料はρ=10<sup>6</sup>～10<sup>7</sup>Ωcmの高電気抵抗を示した。しかし、周波数100Hzでの透磁率μは300の値を示し、透磁率が低下している。SiO<sub>2</sub>の膜厚を5nmにした場合には、得られる複合材料の抵抗値は、ρ=10<sup>6</sup>～10<sup>7</sup>Ωcmであり、その透磁率はμ=2500であった。

このことは、複合材料内部を通る磁束が、非磁性の絶縁体のSiO<sub>2</sub>薄膜によりその流れが遮断されるため、膜厚が大きければ急激にその複合体の透磁率が低下していることを示している。

#### 比較例4

実施例10と同じSi-Al-Fe合金の球状粉末を、NiCl<sub>2</sub>とFeCl<sub>2</sub>とを含む70℃の温度の水溶液に浸し、pHを7～8にして反応させた。溶液中では粉末に金属イオンを吸着させ、厚さ50nmのFe-Ni薄膜バーマロイを形成した。

このFe-Ni薄膜により被覆したSi-Al-Fe合金粉体を500kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、成形体を作製後、N<sub>2</sub>雰囲気中で1000℃に加熱し300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時

～50nm)に殆ど存在せず、μ=5000～6000の値を示し、電気抵抗率においては、ρ=10<sup>6</sup>～10<sup>7</sup>Ωcmの値を示した。この複合材料の飽和磁束密度は、9600Gであり、出発原料粉の金属磁性体の飽和磁束密度の値とほぼ同一であった。

同様の結果は、Mo-Znフェライト薄膜で粉体を覆った場合でも、確認された。

なお、Mo-Znフェライト薄膜の磁気特性及び、電気特性をガラス基板上に形成した薄膜により評価すると、飽和磁束密度Bs=5000G、透磁率μ=1000、電気抵抗率ρ=1～10<sup>7</sup>Ωcmであった。

#### 比較例3

実施例10のSi-Al-Fe合金の球状粉末を、エトキシシランの水溶液に浸し搅拌した。次に、この溶液を吸引ろ過した後、80℃で乾燥させると、厚さ50nmの非磁性のSiO<sub>2</sub>薄膜が粉末の表面に形成した。

このSiO<sub>2</sub>により被覆したSi-Al-Fe合金粉体を、500kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、成形体を作製後、1000℃に加熱し300kg/cm<sup>2</sup>(N<sub>2</sub>中)の圧力で2時間ホット

プレスし、高密度複合材料を作製した。

これとは別に厚さ50nmのFe-Ni薄膜それ自体の磁気特性及び電気特性を、ガラス基板上に形成したFe-Ni薄膜より評価したところ、飽和磁束密度Bs=8700G、透磁率μ=20000、電気抵抗ρ=60μΩcmであった。

上記複合材料の電気抵抗率は100μΩcmであった。また、この複合材料の磁気特性は、低周波である100Hzにおいてはμ=5500、高周波数1MHzにおいては、μ=30の値を示した。

このことは、複合材料の電気抵抗が小さいため、高周波領域では、渦電流の発生にともない透磁率が急激に落ちることを示している。

#### 比較例5

実施例10と同様のSi-Al-Fe合金の球状粉末を、NiCl<sub>2</sub>とFeCl<sub>2</sub>とを含む70℃の水溶液に浸し、pHを7～8で反応させた。溶液中では粉体表面に金属イオンが吸着した。次に空気中で酸化させてフェライト化反応をおこさせた。

この二つの工程を交互に繰り返して行い、厚さ

100nm～1000nmのNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>フェライト薄膜を形成させた。

なおこれとは別に、厚さ100nm～1000nmのNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>フェライト薄膜自体の磁気特性及び電気特性を、ガラス基板上に形成した薄膜により評価した。その結果、飽和磁束密度Bs=3400G、透磁率μ=10、電気抵抗ρ=10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>Ωcmであった。

上記フェライトにより被覆したSi-Al-Fe合金粉末を500kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、成形体を作製後、N<sub>2</sub>雰囲気中1000℃に加熱し300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間ホットプレスし、複合材料を作製した。

この複合材料の磁気特性は、周波数1MHzで、μ=120の値を示し、電気抵抗は、ρ=10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>Ωcmの値を示した。

のことから、透磁率の低い、厚さ100nm以上の絶縁膜で磁性粉末粒子表面を覆うと、複合材料としての透磁率は、著しく低下することが判る。

実施例10及び比較例3～5に示したように、第1の物質以外の物質として、高電気抵抗でかつ軟磁性の材料を選択し、この軟磁性材料で金属磁

の絶縁膜を形成し、第1の物質以外の物質とした。

この被覆粒子粉末を500kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形して、成形体を作製後、Ar雰囲気中800℃に加熱し1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間ホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）複合材料を作製した。

この複合材料の周波数と実効透磁率の磁気特性を、第6図に示す。

上記複合材料の電気抵抗率は、10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>（Ωcm）と高抵抗であるため、透磁率は周波数に殆ど依存せず、10kHz～1MHzの範囲に於てμ=1300～1400の値を示し、膜厚の増加にともない減少することが示している。

なお、焼結助材の添加物としてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を被覆粒子粉末に対して0.05～0.10重量の割合で加えて加圧成形して、同様のホットプレス条件で焼結を行った。高密度焼結（相対密度99.5%）が達成され、より薄い絶縁膜（7nm）でも高電気抵抗が得られた。さらにこの複合材料は、高周波数領域でもμ=1700～1800の値を示した。

実施例12

性材料粒子の表面を被覆すると、得られる複合材料は高電気抵抗を有し、かつ飽和磁束密度及び透磁率が高いことがわかる。

実施例10及び比較例3～5では、Si-Al-Fe系金属磁性体について述べたが、本発明はこの材料及び組成に限定するものではなく、他の磁性金属についても同様の効果があるものである。

また第1の物質以外の物質として、高電気抵抗の磁性材料を選択すれば、高飽和磁束密度で高透磁率の複合材料を得ることが出来るが、実施例10に示したように、その中でもより高電気抵抗で、高透磁率のフェライト、中でも、Mn-ZnフェライトやNi-Znフェライトを使用した場合に高周波領域で高透磁率のナノコンポジット材料が得られる。

実施例11

第1の物質として組成が重量比でNi:Fe=78.5:21.5のNi-Fe合金の球状粒子粉末（#250メッシュ、平均粒径約30μm）を準備した。この粉末粒子表面に窒素雰囲気下、Alをターゲットとしてスパッタリングを5分間行い、AlNを主成分とする厚さ数nm

重量比で組成がNi:Al:Fe=10:6:84のNi-Al-Fe合金の球状粒子粉末（#250メッシュ、平均粒径約30μm）を第1の物質として準備した。これを流量200cc/minの窒素雰囲気下で800℃に加熱し1時間熱処理を行ない、AlNを主成分とする厚さ30nmの絶縁膜を第1の物質以外の物質として形成した。

この被覆合金粉末を500kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形して、成形体を作製後、Ar雰囲気中で900℃に加熱し1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間ホットプレスし、相対密度98～99%の高密度複合材料を作製した。

この複合材料は、ρ=10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup>Ωcmの高電気抵抗率を示し、その磁気特性は、周波数1MHzで透磁率μ=1470、飽和磁束密度は9500Gの値を示した。

この実施例より、アルミニウムを成分として含む金属粒子を使うことにより、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で熱処理するという量産に適した簡易な方法で、AlNを主成分とする絶縁膜を均一に形成することができ、さらにこの被覆膜は高温高圧時に破壊されない強度を持つことが確認された。

実施例13

実施例12と同じのSi-Al-Fe合金の球状粉末を用い、実施例12と同様の手法でAlNを主成分とする厚さ5~10nmの絶縁膜を球状粉末粒子の表面に形成した。

この合金粉体に、添加物としてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.01wt%~0.50wt%の割合で加え、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として2nm~100nmの膜厚換算として添加した。

又比較のためPbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>をそれぞれ2~100nmの膜厚になるように添加した。

これらそれを500kg/cm<sup>2</sup>で加圧して成形体を作製後、Ar雰囲気中で900°Cに加熱し1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間ホットプレスし、相対密度99%の高密度複合材料を作製した。

このB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加したAlNとの合計膜厚5~50nmのナノコンポジット磁性材料は、 $\rho = 10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の高電気抵抗率を示し、第6図に示すようにその磁気特性は、周波数1MHzで透磁率 $\mu = 2000$ 、飽和磁束密度は3600Gの値を示した。またB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにPbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いた場合も、同様の結果が得られた。

#### 実施例14

本実施例では構造材料の一例について述べる。平均粒径20μmのAl粉を第1の物質として用い、流量200cc/minの大気中で600°Cに加熱し10時間で粉体表面のみを極薄く酸化処理し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする厚さ数10nmの絶縁膜を形成し、第1の物質以外の物質とした。これを500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形を行ない、円盤状の試料を作製した。この成形体に対して、大気中で600°Cに加熱し30分保持した後、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスを行ない、その圧力を30分保持した後、圧力除荷、徐冷して、直径13mmで厚さ9.6mmの円盤状の複合材料を得た。

このようにして得た複合材料の電気抵抗率は、 $6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。機械的特性は、Al同様の延性が確認され、熱伝導率も200W/m·Kであり、従来のAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の複合材料よりも高い値を示した。

#### 実施例15

本実施例では、磁芯として使用される複合材料について述べる。

しかし、他の添加物MgOでは、μが1000~1500であった。なお、膜厚が50nmを越えるとμは1000以下となった。

実施例12と比較すると、PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加により、より薄い絶縁膜でも高電気抵抗率を実現したため、磁気抵抗によるμの低下を最小限に抑えることができ、高周波数領域で高い透磁率を得られることがわかる。

次に、Si-Al-Fe系合金属粉体の表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の絶縁膜を5nm~30nmの厚みに形成し、更にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10~20nm皮膜が形成され得る量だけ添加した。これを前述のようにホットプレスし、高密度複合材料を作製した。この複合材料は、 $\rho = 10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ で $\mu = 2500$ という高い磁気特性を示した。しかしながら他のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbOでは、同一膜厚でも $\mu = 2000$ であり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が特に優れていることがわかった。他の磁性合金でも、Alをその成分として含むFe系合金においてのろ、酸化アルミニウム-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 穀化アルミニウム-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 酸化アルミニウム-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合せで、高透磁率が得られた。

ガスアトマイズ法により作製した、ほぼ球形粒子から成る平均粒径約20μmのセンダスト合金(Fe-Si-Al合金)を、各種酸素濃度雰囲気中で850°C~950°Cにて、1~10時間熱処理した。この時の重量変化を測定した。またこれら粉末の表面をオージュ分析したところ、いずれも主としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成していることが分かった。

次にこの粉末を気密容器中に酸素置換して封入した後、熱間静水圧プレス装置により800°Cの加熱下で2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で3時間焼結し複合材料を得た。得られた複合材料の表面が鏡面となるように研磨して、約10ミリ間の表面抵抗をテスターで測定した。又0.5ミリ厚みの試料を作製し、1MHzに於ける透磁率も測定した。以上の結果を第2表に示す。

なお参考のために、熱処理をしていない粉末の焼結体での結果についても併せて示す。

(以下余白)

第2表

重量増(%)	抵抗(Ω)	透磁率1MHz±0.5t
- (無処理)	-0	70
0.010	5	700
0.10	20	1500
0.5	50	1000
1.0	700K	800
1.8	>20K	700
2.5	>20K	100
3.0	>20K	80

第2表より明らかのように熱処理による重量増加が大きいほど抵抗値が大きくなり、1.8%以上でバルクは金属でありながらほぼ絶縁体に近い抵抗値を示す。

又0.5ミリ厚みの1MHzでの透磁率は、無処理のものは渦電流損の為70と低い値となっているが、熱処理による重量増加が0.10~0.5%で透磁率はほぼ極大を示し、更に重量増加するとむしろ低下し3%では80と低い値となる。これは酸化層は非磁

するのは、等方向に塑性変形をおこさせるため、絶縁層を破れにくくするのに有用である。

また活性ガスによる第1の物質の重量増加を0.01%以上2.5%以下としたのは、0.01%以下では絶縁が不十分であることが多く、また2.5%以上では磁気特性が劣化する傾向が現れるためである。

得られた複合材料の気孔率は3%以下が好ましい。気孔率が3%以下の複合材料は充分な機械的強度を有し、磁気ヘッドへの応用を考えた場合テープ滑動面にこれ以上気孔があると強度不足となり問題となるからである。

なお本実施例では、第1の物質としてFe-Si-Al合金について述べたが、他の合金、例えばAl, Siを含む合金についても同様の効果が考えられること勿論である。

#### 実施例16

重量比で組成がSi: Al: Fe=10: 6: 84の平均粒子径約30μmのSi-Al-Fe合金の球状粉末を第1の物質とし、600°Cにて5分間空気中で熱処理し、その表面に第1の物質以外に物質として酸化膜を形

成層であり、この非磁性層の厚みが厚いために磁束が通りにくくなるためと、酸化の影響で磁性層自身の特性が損なわれるためである。

本実施例で得られる複合材料は、第1図に模式断面図で示したように、第1の物質1の周辺が第1の物質以外の物質2の絶縁相(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で被われた形となっている。この絶縁相の厚みは実際には数μmないし数10μmである。

なお粒子状の第1の物質の大きさは、実際に磁芯として使われる周波数帯即ち、渦電流損失に応じて適宜選択すればよい。

また、熱間静水圧プレス時に気密容器中に酸素を含んだ状態で封入するのは、焼結するときの塑性変形時に絶縁層が破れても、その部分に酸素を供給して金属磁性層の導通を抑制するためである。本実施例では、酸素ガスについて述べたが、第1の物質と反応して活性性もしくは絶縁性の第1の物質以外の物質を形成させる活性ガスならばよいのであって、特に酸素に限定するものではない。

更に本実施例で使用した熱間静水圧により焼結

成した。膜の厚さを、熱処理時の重量増加、オージュ分光分析及びArスパッターによるデブスマロファイルにより評価したところ、約9μmであった。

この粉末を成形し、1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力でArガス雰囲気下、800°Cで5分~2時間ホットプレスし、複数個の一次試料を作製した。一次試料の密度を測定したところ、真密度6.89g/cm<sup>3</sup>に対して、ホットプレス時間が5分のものは相対密度78%、20分ものは90%、2時間のものは98%であった。それぞれの試料をNo.1~3とした。これらの試料(重量約3g)について、それぞれ次の3種類の処理を行い、処理後の試料を各々No.4~6、7~9及び10~12とした。

試料No.4~6: 試料No.1~3を各々空気中にて700°Cで約10分熱処理した後、気密性容器に真空封入した。

試料No.7~9: 試料No.1~3を各々気密性容器に酸素約10ccとともに封じ込めた。

試料No.10~12: チタンエトキシドの0.01モルエタノール溶液100mlを3倍濃縮し、この溶液

に試料No.1～3を各々投入し、70℃で加熱還流しながら、水／エタノール=1/3混合溶液を、水の量が0.002モルとなるまで透下し、3時間加熱還流した。終了後、生成物をろ過し、得られた粉末を150℃で乾燥させた後、空気中にて400℃で1時間熱処理した。得られたものを気密性容器に真空封入した。

上記1番目の処理法は、一次試料気孔部分の絶縁膜厚を増加させる目的で行った。2番目の処理法はガスを一次試料の気孔部に充填することにより、後述する2度目の高圧成形時にこのガスと空孔部分の金属とを反応させて絶縁膜厚を増加させる目的で行った。3番目の処理法は、TiO<sub>2</sub>の皮膜を一次試料の空孔部分の表面に形成させる目的で行った。

これら合計9種類の試料を、Ar雰囲気中で、800℃にて2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1時間等方加圧して、2次試料を作製した。得られた高密度複合材料より、同様2×1×12mmの柱状試料を切り出し、その比重、電気抵抗（テスターによる）、磁気特性を

るため透磁率の周波数依存性は弱くなるが、低密度であるために飽和磁束密度及び透磁率の何れもが低かった。

これらの一次試料に対して、前述した3種類の処理を行った後、再度高圧焼結した試料は、いずれもより高密度化したが、一次成形密度が90%のもの以外は絶縁抵抗が低下した。その結果透磁率の周波数依存性が顕著になった。ところが、一次焼結密度が90パーセントのものでは、高密度化しても抵抗低下が認められず、そのために高周波数まで高い透磁率を示した。

比較のため、3種類の一次試料を無処理のまま気密性容器に真空封入した後、上記と同一条件でAr雰囲気下で1時間等方加圧して得た複合材料の特性を測定した。いずれも電気抵抗が低下し、透磁率の周波数依存性が顕著であった。

一般に金属粉体の表面が完全に絶縁体で覆われていても、これを加圧してほぼ100%密度の成形体とする場合、金属粉体粒子の変形のため表面積の変化が生じて一部絶縁体膜が存在しない部分が生

測定した。その結果を第3表に示した。

第3表

No.	比重		抵抗 (Ω)	透磁率 μ(GGS)		
	一次	二次		8G	1kHz	1MHz
1	5.37	...	>20M	8	280	240
2	6.34	...	>20M	10	670	570
3	6.75	...	1.0	11	1120	430
4	5.37	6.86	2.0	11	970	350
5	6.34	6.85	>20M	11	1020	970
6	6.75	6.85	<0.1	11	1100	120
7	5.37	6.84	0.4	11	850	230
8	6.34	6.84	>20M	11	1060	930
9	6.75	6.88	<0.1	11	1080	110
10	5.37	6.77	2K	11	690	470
11	6.34	6.79	>20M	11	1000	930
12	6.75	6.82	<0.1	11	1140	70

## \*飽和磁束密度

第3より明らかなように、2度目の加圧処理を行わない試料No.1～3では、高密度とする事により電気抵抗が低下し、より高密度である99パーセントの試料No.3では、1kHzの透磁率は高いが、1MHzの透磁率は1kHzの時の1/2以下に低下した。密度の低い試料No.1及び2は、高抵抗であ

るため透磁率の周波数依存性は弱くなるが、低密度であるために飽和磁束密度及び透磁率の何れもが低かった。

これらの一次試料に対して、前述した3種類の処理を行った後、再度高圧焼結した試料は、いずれもより高密度化したが、一次成形密度が90%のもの以外は絶縁抵抗が低下した。その結果透磁率の周波数依存性が顕著になった。ところが、一次焼結密度が90パーセントのものでは、高密度化しても抵抗低下が認められず、そのために高周波数まで高い透磁率を示した。

発明者等は、本実施例に示した以外にも、いろいろな一次焼結体密度で試料作製を行ったが、その相対密度が80%以上95%未満である場合が、最も効果的であることがわかった。一次焼結体の密度が高すぎた時に効果が認められないのは、気孔部が閉気孔となって絶縁物質、その前駆体あるいは反応により絶縁物質となる化合物等を充填する事が不可能となるためと考えられる。また、一次焼結体の密度が低すぎる場合、後で添加する絶縁体物質の量が多いと絶縁体の絶対量が多くなりすぎて透磁率が低下し易く、また逆に添加する絶縁体物質の量が少ないと絶縁抵抗が低下し易いた

めに望ましくない。

#### 実施例 1.7

第1の物質の平均粒径約20μのAl金属粉末を、空気中で400°Cに加熱し2時間熱処理し、その表面に酸化膜を形成させ第1の物質以外に物質を粒子表面に形成した。膜の厚さを、熱処理時の重要増加、オージュ分光分析及びArスパッターによるデブスプロファイルにより評価したところ、約10nmであった。この粉末を成形し、金属Alパイプ中に真空状態で封じ、600°Cに加熱し500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1時間、Arガスによる等方加圧を行い、一次焼結体を作製した。その相対密度は92パーセントであった。

この一次焼結体を、400°Cで空気中2時間熱処理した後、金属Alパイプ中に真空状態で封じ、600°C、1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で3時間、Arガスによる等方加圧を行い、二次焼結体を作製した。比較のため、2度目の400°Cでの熱処理を行わない一次焼結体についても同じ条件により二次成形体を作製した。

これらの二次成形体より、2×1×12mmの柱状試

だ構成され、この第1の物質以外の物質が第1の物質とは別の相でかつ連続相を形成し、しかも全体の気孔率が5%以下である複合材料であるので、気孔率が小さいことから強度は大幅に向上し、無機質が主体であることから耐熱性は非常に高い材料が得られる。

また第1の物質と第1の物質以外の物質とが平均的に混合分散されている場合には両者の平均の様な特性が得られるが、本発明では、その特殊な構成により両者を掛け合わせた様な特性や、予想外の特異な性質が得られる。例えば99.9%金属でありながら絶縁体である特異な材料が合成されている。

更に第1の物質以外の物質を複数種用いるか、追加して形成することにより、粒界の誘電体層などを緻密に形成でき、さらに完全な第1の物質以外の物質の層が完成する。

また、アルミの様に軽く、熱伝導性が良く、且つ、電気絶縁体である特異な性質を持つ材料、又、高強度と高密度、高透磁率であり、耐摩耗性に優

れた切り出し、その比重、電気抵抗（テスターによる）及び熱伝導率を測定した。その結果、相対密度はどちらも97%であったが、2度目の400°Cでの熱処理を行わなかった試料では、電気抵抗は50Ω程度と低かったのに対して、2度目の400°Cでの熱処理を行なった試料では20MΩ以上であった。またその熱伝導率は180W/m·degであり、金属アルミニウムに近い値であった。

発明者等は、上記実施例以外にも種々の粉末粒径・粉末組成・膜厚・膜質で同様の実験を行ったが、やはり本発明の方法をとる事により、従来得られていなかった優れた特性の複合材料を合成することが可能であった。

なお、本発明の材料及びその製造方法は広く各種の材料に適用できることは云うまでもない。

#### 発明の効果

本発明は、無機質で粒子状の第1の物質と、第1の物質とは構成元素もしくは構成イオンの数、種類あるいは価数又は結晶構造の内の何れかが異なる第1の物質以外に物質との少なくとも2種類

れた複合金属材料等の従来実現されなかった材料が製造される。

さらに、粒子状の第1の物質の量が多く、三角点の面積が少ないために強度は非常に高く、樹脂などの有機物を使用しない為に耐熱性も非常に高い、耐摩耗性の高い有用な材料が提供されている。

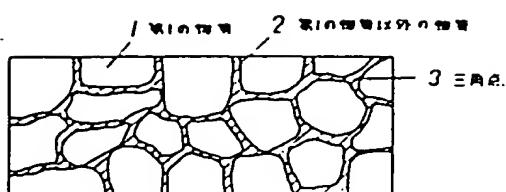
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は本発明の複合材料の一例を示す断面部分拡大図、第4図及び第6図は本発明の複合材料の磁気特性図、第5図は本発明の複合材料の電気特性図、第7図は従来の複合材料の構成を示す断面部分拡大図である。

1. 1 1 … 第1の物質、2. 1 2. 2 2 … 第1の物質以外の物質、3. 1 3. 2 3 … 三角点、2 1 … 偏平な第1の物質。

代理人の氏名弁理士 美野直孝 ほか1名

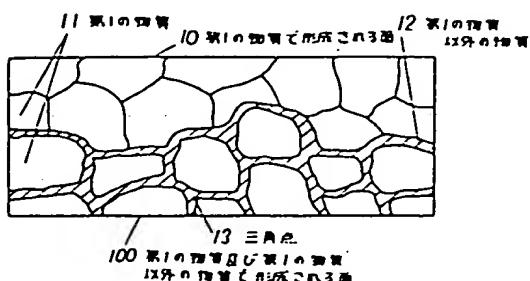
第 1 図



第 3 図

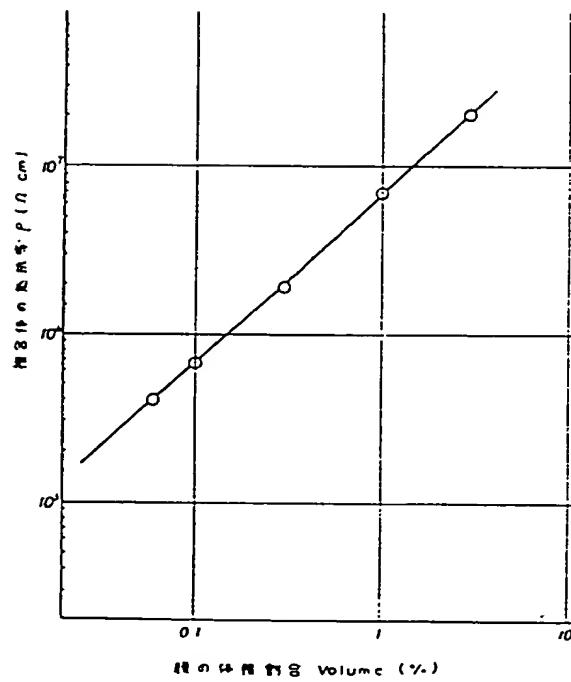
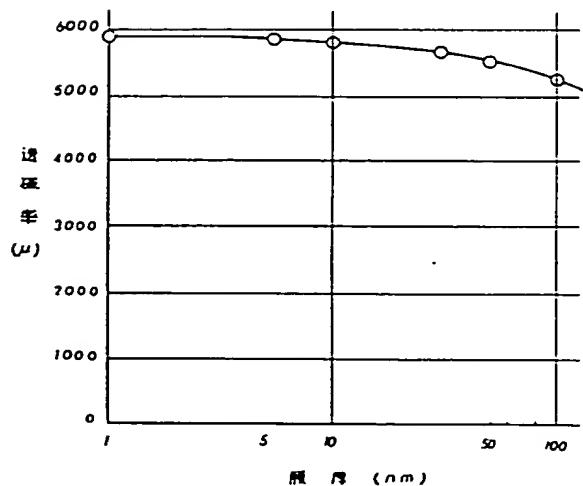


第 2 図



第 5 図

第 4 図



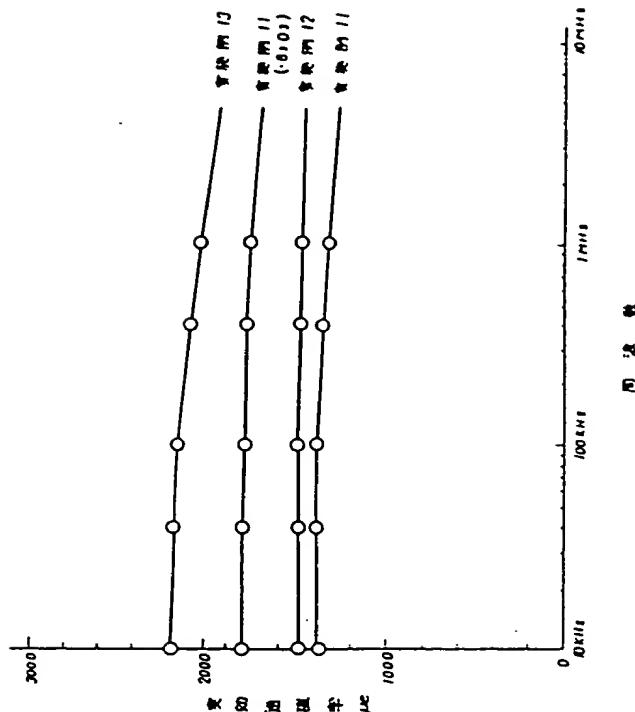
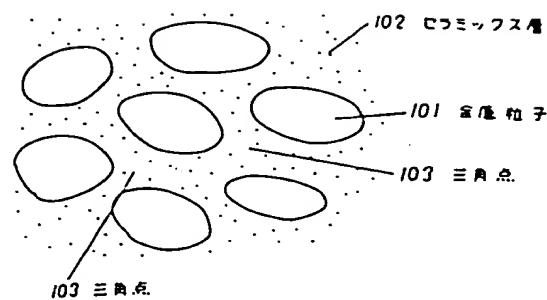


図 6

第 7 図



## 第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 22 F 3/14	A	8015-4K
C 22 C 1/04	Z	7619-4K
H 01 F 1/24	3 0 4	7047-4K
		7371-5E

優先権主張 ②平1(1989)9月28日②日本(JP)③特願 平1-253321  
 ②平1(1989)10月26日②日本(JP)③特願 平1-280554  
 ②平1(1989)11月6日②日本(JP)③特願 平1-288356  
 ②平1(1989)11月6日②日本(JP)③特願 平1-288358  
 ②平1(1989)11月6日②日本(JP)③特願 平1-288360  
 ②平1(1989)11月6日②日本(JP)③特願 平1-288359  
 ②平2(1990)1月12日②日本(JP)③特願 平2-4980  
 ②平2(1990)4月18日②日本(JP)③特願 平2-101934  
 ②平2(1990)3月26日②日本(JP)③特願 平2-76062